

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 84101466.5

⑤ Int. Cl.²: C 07 D 333/38
A 01 N 47/36

⑳ Anmeldetag: 13.02.84

③① Priorität: 19.02.83 DE 330586

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.84 Patentblatt 84/35

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

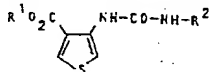
⑦② Erfinder: Acker, Rolf-Dieter, Dr.
Tuchbleiche 8
D-6306 Leimen(DE)

⑦③ Erfinder: Rossey, Phillip A., Dr.
39, Forest Drive
Hillsdale N.J. 07642(US)

⑦④ Erfinder: Wuerzer, Bruno, Dipl.-Landwirt, Dr.
Ruedigerstrasse 13
D-6701 Otterstadt(DE)

④⑤ Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

④⑥ Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester der Formel



in der

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl und

R² Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten.

Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

EP 0 116 932 A1

Croydon Printing Company Ltd.

reaction of 4-amino-thiophene-3- carboxylic acid ester(s) with isocyanate(s)

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: ACKER R D; ROSSY P A; WUERZER B

Number of Countries: 004 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3305866	A	19840823	DE 3305866	A	19830219		198435 B
EP 116932	A	19840829	EP 84101466	A	19840213		198435

Priority Applications (No Kind Date): DE 3305866 A 19830219

Cited Patents: DE 2040579; DE 2122636; EP 90309; US 2453564; US 3931204

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
DE 3305866	A		27			
EP 116932	A		G			

Designated States (Regional): DE FR GB IT

Abstract (Basic): DE 3305866 A

Cpds. of formula (I) are new. In (I) R1=H, 1-10C alkyl, 2-10C alkenyl, 2-10C alkynyl, 1-10C haloalkyl, 2-10C alkoxyalkyl, 2-10C alkylthioalkyl, 3-7C cycloalkyl, phenyl(opt. substd) by or benzyl (opt. substd.); R2=1-10C alkyl, 2-10C alkenyl, 2-10C alkyl, 8-10C phenylalkyl, 1-10C haloalkyl, 2-10C alkoxyalkyl, 2-10C alkylthioalkyl, 3-7C cycloalkyl, phenyl (opt. substd.) or benzyl (opt. substd.).

USE - As selective herbicides in a wide range of crop plants. Application may be pre- or post-emergence and is generally at a rate of 0.1-5 kg/ha or more, pref. 0.5-3 kg/ha.

0/0

Derwent Class: C02

International Patent Class (Additional): A01N-047/36; C07D-333/38

5/7/4

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002553909

WPI Accession No: 80-71933C EP 16371 EP A 19801001 198041

1-(1-Methyl-4-oxo-2-imidazolyl)-3-thienyl-urea derivs. - useful as anxiolytics of low toxicity without muscle relaxing and sedating effects

Patent Assignee: HOFFMANN-LA ROCHE AG (HOFF)

Inventor: HUNKELER W; KYBURZ E

Number of Countries: 016 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 16371	A	19801001					198041 B
NO 8000720	A	19801006					198044
DK 8001087	A	19801013					198045
JP 55124770	A	19800926					198045
FI 8000559	A	19801031					198048
PT 70949	A	19810306					198113
ZA 8001347	A	19810203					198117

Priority Applications (No Kind Date): CH 80171 A 19800110; CH 792415 A 19790314

Cited Patents: DE 2448869; US 3983135; US 4025517

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 16371	A		G			

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

Abstract (Basic): EP 16371 A

Urea derivs. of formula (I) and isocyanatothiophene derivs. of formula (II) are new: (R is 2-thienyl, 3-thienyl or 5-halo-3-thienyl; R1 is H or halogen).

(I) are pharmaceuticals esp. useful as anxiolytics of very low toxicity.

(I) have a very selective anxiolytic effect without possessing the muscle

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84101466.5

(51) Int. Cl.³: **C 07 D 333/38**
A 01 N 47/36

(22) Anmeldetag: 13.02.84

(30) Priorität: 19.02.83 DE 3305866

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.84 Patentblatt 84/35

(64) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

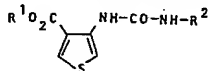
(72) Erfinder: Acker, Rolf-Dieter, Dr.
Tuchbleiche 8
D-6906 Leimen(DE)

(72) Erfinder: Rossy, Phillip A., Dr.
39, Forest Drive
Hillsdale N.J. 07642(US)

(72) Erfinder: Wuerzer, Bruno, Dipl.-Landwirt, Dr.
Ruedigerstrasse 13
D-6701 Otterstadt(DE)

(54) Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

(57) Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester der Formel



in der

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl und

R² Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten,

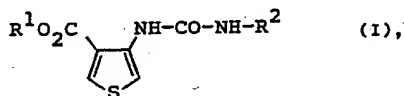
Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

EP 0 116 932 A1

Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

05 Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung, Herbizide, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses mit diesen Wirkstoffen.

10 Es wurde gefunden, daß Thiophen-carbonester der Formel



15

in der

R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkynyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkylthioalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituier-
 20 tes Benzyl und
 R² C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkynyl, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₇-C₁₀-Phenylalkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkylthioalkyl, durch Alkylamino oder
 25 Dialkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen in einer Alkylgruppe substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten,
 herbizid wirksam sind.

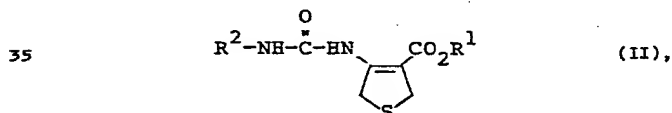
30

R¹ und R² in Formel I bedeuten unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkenyl, vorzugsweise C₃-C₄-Alkenyl, unverzweigtes oder verzweig-
 35 tes C₂-C₁₀-Alkynyl, vorzugsweise C₃-C₄-Alkynyl, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₇-C₁₀-Phenylalkyl, vorzugsweise C₈-C₉-Phenyl-
 alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₁₀-Halogenalkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Halogenalkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl oder C₂-C₁₀-Alkylthioalkyl, vorzugsweise C₂-C₄-Alkoxyalkyl oder C₂-C₄-Alkylthioalkyl, durch Alkylamino oder Dialkylamino mit 1 bis
 40 4 C-Atomen in einer Alkylgruppe substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, oder C₃-C₇-Cycloalkyl, vorzugsweise C₅-C₆-Cycloalkyl, bei-
 spielsweise Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Pentyl-3, 1,2-Dimethyl-n-propyl,
 H/ww

- 1,3-Dimethyl-n-butyl, 1-Ethyl-2-methyl-n-propyl, 1,2,2-Trimethyl-n-propyl, 1,2-Dimethyl-n-hexyl, tert.-Amyl, Vinyl, Allyl, Methallyl, Crotyl, 2-Ethyl-hexen-2-yl, Hexen-5-yl, 2-Methyl-buten-2-yl, 2-Methyl-buten-1-yl-3, Butin-1-yl-3, Butin-2-yl, Buten-1-yl-3, Propargyl,
- 05 2-Methyl-buten-2-yl-4, 2-Methyl-buten-2-yl-4, 3-Methyl-buten-1-yl-3, 2-Phenylethyl, Benzyl, am Phenylring durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, substituiertes Benzyl, wie 2,6-Dichlorbenzyl, 2-Chlor-6-fluor-benzyl, 2,6-Difluorbenzyl, 3-Phenyl-n-propyl, 2-Chlorethyl, 2-Chlor-n-propyl, 3-Chlor-n-propyl, 2-Chlor-isopropyl, 1-Chlormethyl-n-propyl;
- 10 2-Chlorbutyl-3, 2-Chlor-2-methyl-n-propyl, 2-Fluorbutyl-3, 2-Fluor-2-methyl-n-propyl, 2-Fluor-isopropyl, Chlor-tert-butyl, 2,2,2-Trifluor-ethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, 3-Methoxy-n-propyl, Methoxyisopropyl, 3-Methoxy-n-butyl, 1-Methoxy-butyl-2, Ethoxy-tert-butyl, Methoxy-tert-butyl, 2-Methoxy-butyl, 4-Methoxy-n-butyl, Methylmercapto-ethyl, Ethyl-
- 15 mercapto-ethyl, 3-Methylmercapto-n-propyl, 3-Methylmercapto-n-butyl, 1-Methylmercapto-butyl-2, Methylmercapto-tert-butyl, 2-Methylmercapto-n-butyl, 2-Dimethylamino-ethyl, 2-Methylamino-ethyl, 2-Diethylamino-ethyl, Dimethylaminomethyl, Dimethylaminoethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.
- 20 R^1 und R^2 können auch einen gegebenenfalls durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder C_1-C_4 -Alkyl substituierten Phenylrest, wie Phenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, bedeuten.
- 25 Bevorzugte Thiophen-carbonester sind Verbindungen der Formel I, wobei R^1 C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, und R^2 C_1-C_4 -Alkyl oder C_5-C_6 -Cycloalkyl bedeuten.

30 Man erhält die Thiophen-carbonester der Formel I

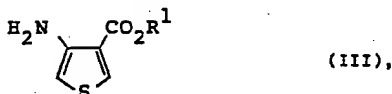
a) durch Umsetzung von Dihydrothiophencarbonestern der Formel



40 in der R^1 und R^2 die obengenannten Bedeutungen haben, mit Dehydrierungsmitteln, wie Sulfurylchlorid,

oder

b) durch Umsetzung von Aminoverbindungen der Formel



05

in der R^1 die obengenannten Bedeutungen hat, oder ihrer Salze mit einem Isocyanat der Formel

10



in der R^2 die obengenannten Bedeutungen hat.

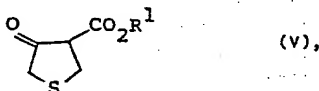
Die Verfahrensvariante a) wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise 20 und 60°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt.

Geeignete Dehydrierungsmittel sind beispielsweise Sulfurylchlorid und Chloranil.

20

Zur Erhöhung der Ausbeute kann das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert werden. Verbindung II kann in einem Überschuss oder Unterschuss von bis zu 25 Mol%, bezogen auf das Dehydrierungsmittel, eingesetzt werden.

25 Die Dihydrothiophen-carbonester der Formel II lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Ketoestern der Formel

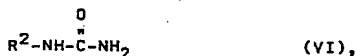


30

in der

R^1 die obengenannten Bedeutungen hat, mit Harnstoffen der Formel

35



in der

R^2 die obengenannten Bedeutungen hat, herstellen.

40

Die Umsetzung wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise 50 und 120°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt. Zweckmäßigerweise wird dem

Reaktionsgemisch ein Kondensationsmittel zugesetzt, beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder Schwefelsäure. Die Menge an Kondensationsmittel beträgt 0,1 bis 20 Mol%, bezogen auf Verbindung V.

05

Zur Erhöhung der Ausbeute kann das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert werden. Verbindung V kann in einem Überschuß oder Unterschuß von bis zu 25 Mol%, bezogen auf Verbindung VI, eingesetzt werden.

- 10 Ketoester der Formel V, in der R^1 Methyl bedeutet, sind bekannt (J. Org. Chem. 45, 617 (1980)). Ketoester der Formel V, in der R^1 die für Formel I genannten Bedeutungen; mit Ausnahme von Methyl und Wasserstoff, hat, werden durch Umesterung von C_1 - C_3 -Alkylestern der Formel V mit Hydroxylverbindungen der Formel R^1OH , in der R^1 die für Formel I genannten Bedeutungen, mit Ausnahme von Methyl und Wasserstoff, hat, erhalten.

Bei dieser Reaktion werden zweckmäßigerweise basische oder saure Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Mol.%, bezogen auf Verbindung V, zugesetzt.

20

Geeignete saure Katalysatoren sind beispielsweise anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, oder auch aromatische Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure. Als basische Katalysatoren kommen tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen und Alkaliverbindungen sowie entsprechende

- 25 Gemische in Betracht. Auch Zinkverbindungen können verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, 30 Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Magnesiumacetat, Zinkhydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Natriumformiat, Natriumacetat, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sec-butylamin, Tri-tert.-butylamin, 35 Tribenzylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Diisopropylethylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N-Diethyltoluidin, N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin, N,N-Diethyl-p-aminopyridin, N,N-Dipropyl-p-aminopyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-Methylpiperidin, 40 N-Ethylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpyrrolidin, N-Methylimidazol, N-Ethylimidazol, N-Methylpyrrol, N-Ethylpyrrol, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methylhexamethylenimin, N-Ethylhexamethylenimin, Pyridin, Chinolin, alpha-Picolin, beta-Picolin, gamma-Pico-

lin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, Chinoxalin, Chinazolin, N-Propyldiisopropylamin, N,N'-Dimethylcyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, Tri-furylamin, Triethylendiamin.

05

Außer den vorgenannten anorganischen Basen kommen außerdem z.B. Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumisobutyrat, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kaliumbutyrat, Kaliumisobutyrat, Natriummethylat, Natriumethylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat, Natriumbutylat, Natriumisobutylat, Natrium-sec-butylat, Natrium-tert.-butylat, Natriumethylenglykolat, Natriumpropylen-(1,2)-glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdiethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdipropylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-n-propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat, Kalium-isobutylat, Kalium-sec-butylat,

10 butylat, Natrium-tert.-butylat, Natriumethylenglykolat, Natriumpropylen-(1,2)-glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdiethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdipropylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-n-propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat, Kalium-isobutylat, Kalium-sec-butylat, 15 Kalium-tert.-butylat, Kaliumethylenglykolat, Kaliumpropylen-(1,2)-glykolat, Kaliumpropylen-(1,3)-glykolat, Kaliumdiethylenglykolat, Kaliumtriethylenglykolat, Kaliumdipropylen-(1,2)-glykolat in Betracht.

Die Herstellung eines Dihydrothiophen-carbonesters der Formel II wird

20 durch folgendes Beispiel erläutert:

15,1 Gew.-Teile 3-Keto-1,5-dihydro-thiophen-4-carbonsäuremethylester, 14,2 Gew.-Teile Cyclohexylharnstoff und 0,5 Gew.-Teile p-Toluolsulfonsäure werden in 100 Gew.-Teilen Xylol 4 Stunden unter Rückfluß bei Ver-
25 wendung eines Wasserabscheiders gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 20,3 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-N'-(3-methoxycarbonyl-2,5-dihydro-thien-4-yl)-harnstoff vom Fp. 154 bis 155°C.

30 Entsprechend können beispielsweise folgende Dihydrothiophen-carbonester der Formel II erhalten werden.

	R ¹	R ²	Fp [°C]
35	CH ₃	CH ₃	203-212
	CH ₃	C ₂ H ₅	118-120
	CH ₃	n-C ₃ H ₇	160-161
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	123-125
	CH ₃	n-C ₄ H ₉	135-137
	CH ₃	Cyclohexyl	154-155
40	CH ₃	Phenyl	168-171
	CH ₃	4-Chlorphenyl	184-187
	CH ₃	3-Chlorphenyl	183-185

	R ¹	R ²	Fp [°C]
	CH ₃	ClCH ₂ CH ₂	133-137
	CH ₃	CH ₃ CH(Cl)CH ₂	136-139
05	C ₂ H ₅	CH ₃	154-157
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	156-159
	CH ₃	2-Phenylethyl	117-119
	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	100-103

10

Die Verfahrensvariante b) wird mit ungefähr stöchiometrischen Substanzmengen, d.h. in einem Mengenverhältnis von etwa 0,8 bis 1,2 Mol Verbindung III zu Verbindung IV, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur von -20 bis +50°C durchgeführt. Falls Verbindung III als Salz vorliegt, kann eine Base zugesetzt werden. Es kann dann entweder das freie Amin isoliert werden, oder es werden Verbindungen der Formel IV direkt zugegeben. Nach dem Einengen der Lösung reinigt man die Verbindungen der Formel I durch Umkristallisation oder Chromatographie.

20

Geeignete Basen sind tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen und Alkaliverbindungen sowie entsprechende Gemische in Betracht. Auch Zinkverbindungen können verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Magnesiumacetat, Zinkhydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Natriumformiat, Natriumacetat,

30

Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sec-butylamin, Tri-tert.-butylamin, Tribenzylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Diisopropylethylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N-Diethyltoluidin, N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin, N,N-Diethyl-p-aminopyridin, N,N-Dipropyl-p-aminopyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpyrrolidin, N-Methylimidazol, N-Ethylimidazol, N-Methylpyrrol, N-Ethylpyrrol, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methylhexamethylenimin, N-Ethylhexamethylenimin,

40

Pyridin, Chinolin, alpha-Picolin, beta-Picolin, gamma-Picolin, Isochinolin, Pyrrolidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylenediamin, Chinoxalin, Chinazolin, N-Propyldiisopropylamin, N,N'-Dimethylcyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, Trifurylamin, Triethylenediamin.

- Außer den vorgenannten anorganischen Basen kommen außerdem z.B. Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumisobutyrat, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kaliumbutyrat, Kaliumisobutyrat, Natrium-methylat, Natriumethylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat, Natrium-butylat, Natriumisobutylat, Natrium-sec-butylat, Natrium-tert.-butylat, Natriumethylenglykolat, Natriumpropylen-(1,2)-glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdiethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdipropylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-n-propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat, Kalium-isobutylat, Kalium-sec-butylat, Kalium-tert.-butylat, Kaliummethylenglykolat, Kaliumpropylen-(1,2)-glykolat, Kaliumpropylen-(1,3)-glykolat, Kaliumdiethylenglykolat, Kaliumtriethylenglykolat, Kaliumdipropylen-(1,2)-glykolat in Betracht.
- 15 Als Lösungsmittel kommen für beide Verfahrensvarianten a) und b) sowie für das Verfahren zur Herstellung der Dihydrothiophen-carbonester der Formel II z.B. Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Tetrachlorethylen, 1,1,2,2- oder 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Chlornaphthalin, Dichlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1- oder 1,1,2-Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlorethan, o-, m-, p-Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethylen, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, o-, p- und m-Dichlorbenzol, o-, p-, m-Dibrombenzol, o-, m-, p-Chlortoluol, 1,2,4-Trichlorbenzol; Ether, z.B.
- 25 Ethylpropylether, Methyl-tert.-butylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethylether, Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol, beta,beta'-Dichlordiethylether; Nitrokohlenwasserstoffe, wie Nitromethan, Nitroethan, Nitrobenzol,
- 30 o-, m-, p-Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile, wie Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, Pinan, Nonan, o-, m-, p-Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktsintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan,
- 35 Dekalin, Petrolether, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Tetralin; Ester, z.B. Ethylacetat, Acetessigester, Isobutylacetat; Amide, z.B. Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid; Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon; und entsprechende Gemische in Betracht. Zweckmäßiger-
- 40 weise verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.%, vorzugsweise von 200 bis 700 Gew.%, bezogen auf Ausgangsstoff II bzw. IV.

Beide Verfahren können kontinuierlich oder diskontinuierlich, drucklos oder unter Druck, durchgeführt werden; der Einfachheit halber wird Atmosphärendruck bevorzugt.

05 Beispiel 1

9,3 Gew.-Teile 3-Amino-4-methoxycarbonyl-thiophen-hydrochlorid, 6,0 Gew.-Teile Triethylamin, 7,4 Gew.-Teile Cyclohexylisocyanat und 30 Gew.-Teile Acetonitril werden zusammengegeben und 3 Stunden bei 25°C gerührt. Nach dem Einengen wird der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 4,5 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-N'-(3-methoxycarbonyl-thien-4-yl)-harnstoff vom Fp. 108 bis 114°C.

Beispiel 2

15 9,0 Gew.-Teile N-(n-Propyl)-N'-(3-isobutoxycarbonyl-2,5-dihydro-thien-4-yl)-harnstoff werden in 55 Teilen trockenem Chloroform vorgelegt. 2,6 Teile Sulfurylchlorid werden bei 30 bis 40°C zugetropft. Die Mischung wird 7 Stunden bei 40°C gehalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein viskoses Öl zurück, das durch Verteilung in Wasser/Methylenchlorid gereinigt werden kann. Man erhält 7,6 Teile N-(n-Propyl)-N'-(3-isobutoxycarbonyl-thien-4-yl)-harnstoff.

¹H-NMR: δ = 7,7 und 8,0 (2 Dubletts, 2 Thiophen-H)

25 Entsprechend können beispielsweise folgende Thiophen-carbonester der Formel I erhalten werden.

Nr.	R ¹	R ²	Fp [°C]
30	1 CH ₃	CH ₃	113-114
	2 CH ₃	C ₂ H ₅	94- 99
	3 CH ₃	n-C ₃ H ₇	152-155
	4 CH ₃	i-C ₃ H ₇	122-124
35	5 CH ₃	n-C ₄ H ₉	117-119
	6 CH ₃	s-C ₄ H ₉	
	7 CH ₃	t-C ₄ H ₉	
	8 CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	
	9 CH ₃	i-C ₅ H ₁₁	
40	10 CH ₃	Cyclohexyl	108-144
	11 CH ₃	Allyl	
	12 CH ₃	Propargyl	
	13 CH ₃	Phenyl	

Nr.	R ¹	R ²	Fp [°C]
14	CH ₃	4-Chlorphenyl	
15	CH ₃	3-Chlorphenyl	
05 16	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	
17	CH ₃	CH ₃ SCCH ₂ CH ₂	
18	CH ₃	ClCH ₂ CH ₂	
19	CH ₃	CH ₃ CH(Cl)CH ₂	
20	CH ₃	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	
10 21	H	CH ₃	
22	H	C ₂ H ₅	
23	H	n-C ₃ H ₇	
24	H	i-C ₃ H ₇	
25	H	n-C ₄ H ₉	
15 26	H	i-C ₄ H ₉	
27	C ₂ H ₅	CH ₃	
28	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
29	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	
30	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
20 31	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	
32	n-C ₃ H ₇	CH ₃	
33	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
34	n-C ₃ H ₇	Cyclohexyl	
35	i-C ₃ H ₇	CH ₃	
25 36	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
37	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	
38	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
39	n-C ₄ H ₉	CH ₃	
40	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	
30 41	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	
42	Cyclohexyl	CH ₃	
43	Cyclohexyl	C ₂ H ₅	
44	Phenyl	CH ₃	
45	Phenyl	C ₂ H ₅	
35 46	Phenyl	i-C ₃ H ₇	
47	Phenyl	n-C ₃ H ₇	
48	4-Chlorphenyl	CH ₃	
49	3-Chlorphenyl	CH ₃	
50	4-Fluorphenyl	CH ₃	
40 51	4-Isopropylphenyl	CH ₃	
52	CH ₃	2-Phenyl-ethyl	153-157
53	i-C ₃ H ₇	2-Phenyl-ethyl	

Nr.	R ¹	R ²	Fp [°C]
54	i-C ₃ H ₇	Cyclohexyl	114-118
55	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	viskos
05 56	i-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	
57	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	

Die Thiophen-carbonester der Formel I können beispielsweise in Form von
 10 direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozen-
 tigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen,
 Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder
 Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder
 Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach
 15 den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste
 Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten
 oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem
 20 Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeeröle sowie Öle
 pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und
 aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin,
 Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B.
 Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff,
 25 Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungs-
 mittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon,
 Wasser, in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder
 30 netzbaren Pulvern (Spritzpulvern, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser
 bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldisper-
 sionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungs-
 mittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in
 Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz
 35 Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel
 oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit
 Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze
 40 von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Alkyl-
 arylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze
 der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate,
 fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole,

Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykol-
ether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphtha-
linderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw.
der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoc-
05 tylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol,
Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpol-
etheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate,
ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxy-
propylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfit-
10 ablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames
Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff herge-
stellt werden.

15

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können
durch Bindung der Wirkstoffe an festen Trägerstoffen hergestellt werden.
Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kiesel-
gele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus,
20 Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesium-
oxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,
Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte,
wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver
und andere feste Trägerstoffe.

25

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugs-
weise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent, Wirkstoff.

Beispiele für Formulierungen sind:

30

I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1 mit 10 Gewichts-
teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur
Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

35

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 3 werden in einer Mischung
gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des
Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-
-N-mono-ethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-
sulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von
40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und
feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält
40 man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirk-
stoffs enthält.

- III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- 05
- IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 4 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- 10
- 15
- V. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 10 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- 20
- 25
- VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- 30
- VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- 35
- VIII. 20 Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natrium Salz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 40

Die Applikation der Wirkstoffe bzw. der Mittel kann im Vorauf-
fahren oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für die
Kulturpflanzen weniger verträglich, so können auch Ausbringungstechniken
angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritz-
05 geräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kultur-
pflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe
auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die
unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

- 10 Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bodenart, Jahreszeit,
Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,1 bis 5 kg/ha und mehr, vorzugsweise
0,5 bis 3 kg/ha.

Die herbizide Wirkung von Verbindungen der Formel I wird durch Gewächs-
15 hausversuche gezeigt:

Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmig-
gem Sand mit etwa 1,5 % Humus als Substrat.

- 20 Die Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt flach eingesät.
Unmittelbar danach werden die Wirkstoffe bei Voraufbehandlung auf die
Erdoberfläche aufgebracht. Sie werden hierzu in Wasser als Verteilungs-
mittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilender Düsen
gespritzt. Die Aufwandmengen betragen dabei 3,0 und 1,0 kg Wirkstoff/ha.
25 Nach dem Aufbringen der Mittel werden die Gefäße leicht beregnet, um
Keimung und Wachstum in Gang zu bringen. Danach werden die Gefäße mit
durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen
sind. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen,
sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wird.

30

- Für die Nachaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform
erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und danach behan-
delt. Die für die Nachaufanwendung eingesetzten Soja- und Reis-
pflanzen werden in einem mit Torfmull (peat) angereicherten Substrat
35 angezogen, um ein günstigeres Wachstum zu gewährleisten. Zur Nachaufauf-
behandlung werden entweder direkt gesäte und in den gleichen Gefäßen
aufgewachsene Pflanzen ausgewählt, oder aber sie werden erst als Keim-
pflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Ver-
suchsgefäße verpflanzt. Eine Abdeckung unterbleibt bei der Nachaufauf-
40 behandlung. Die Aufwandmenge beträgt beispielsweise 1,0 kg Wirkstoff/ha.

Die Versuchsgefäße werden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärme-
liebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 30°C) und für solche gemäßigte

- Klimate 15 bis 25°C bevorzugt werden. Die Versuchsperiode erstreckt sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit werden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wird ausgewertet. Bewertet wird nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 0 keine Schädigung oder normaler Auflauf und 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile.

- Die Testpflanzen setzen sich aus folgenden Arten zusammen:
- 10 Arachys hypogaea (Erdnüsse), Avena fatua (Flughäfer), Chenopodium album (Weißer Gänsefuß), Galium aparine (Klettenlabkraut), Gossypium hirsutum (Baumwolle), Lamium amplexicaule (stengelumfassende Taubnessel), Mercurialis annua (einjähriges Bingelkraut), Oryza sativa (Reis), Sinapis alba (weißer Senf), Solanum nigrum (schwarzer Nachtschatten), Triticum aestivum (Weizen) und Veronica spp. (Ehrenpreisarten).

- 15 Bei Voraufaufanwendung zeigen beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3 und 10 eine beachtliche herbizide Aktivität, insbesondere gegen Sinapis alba. Ferner bekämpft Verbindung Nr. 4 bei dieser Anwendungsmethode unerwünschte breitblättrige Pflanzen selektiv in Weizen.

- 20 Bei Nachaufaufanwendung bekämpft beispielsweise Verbindung Nr. 1 eine ganze Reihe unerwünschter breitblättriger Pflanzen.

- In Anbetracht der Verträglichkeit und der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden, können die erfindungsgemäßen Verbindungen noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

30	Botanischer Name	Deutscher Name
	Allium cepa	Küchenzwiebel
	Ananas comosus	Ananas
35	Arachis hypogaea	Erdnuß
	Asparagus officinalis	Spargel
	Avena sativa	Hafer
	Beta vulgaris spp. altissima	Zuckerrübe
	Beta vulgaris spp. rapa	Futterrübe
40	Beta vulgaris spp. esculenta	Rote Rübe
	Brassica napus var. napus	Raps
	Brassica napus var. napobrassica	Kohlrübe
	Brassica napus var. rapa	Weißer Rübe

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen
	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch
05	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor - Färberdistel
	<i>Carya illinoensis</i>	Pekannußbaum
	<i>Citrus limon</i>	Zitrone
	<i>Citrus maxima</i>	Pampelmuse
	<i>Citrus reticulata</i>	Mandarine
10	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange
	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee
	<i>Cucumis melo</i>	Melone
	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
15	<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass
	<i>Daucus carota</i>	Möhre
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
20	<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium arboreum</i> <i>Gossypium herbaceum</i> <i>Gossypium vitifolium</i>)	Baumwolle
	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
25	<i>Helianthus tuberosus</i>	Topinambur
	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
30	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
	<i>Lactuca sativa</i>	Kopfsalat
	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
35	<i>Malus</i> spp.	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Mentha piperita</i>	Pfefferminze
	<i>Musa</i> spp.	Obst- u. Mhlbanane
40	<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	Tabak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
	<i>Oryza sativa</i>	Reis

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Panicum miliaceum</i>	Rispenhirse
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
05	<i>Phaseolus mungo</i>	Erbsbohne
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen
	<i>Pennisetum glaucum</i>	Perl- oder Rohrkolbenhirse
	<i>Petroselinum crispum</i> spp. <i>tuberosum</i>	Wurzelpetersilie
10	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Abies alba</i>	Weißtanne
	<i>Pinus</i> spp.	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
15	<i>Prunus domestica</i>	Pflaume
	<i>Prunus dulcis</i>	Mandelbaum
	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
20	<i>Ribes uva-crispa</i>	Stachelbeere
	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
	<i>Secale cereale</i>	Roggen
	<i>Sesamum indicum</i>	Sesam
25	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
	<i>Sorghum bicolor</i> (s. <i>vulgare</i>)	Mohrenhirse
	<i>Sorghum dochna</i>	Zuckerhirse
	<i>Spinacia oleracea</i>	Spinat
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
30	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
	<i>Vaccinium corymbosum</i>	Kulturheidelbeere
	<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Preißelbeere
	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
35	<i>Vigna sinensis</i> (V. <i>unguiculata</i>)	Kuhbohne
	<i>Zea mays</i>	Mais

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Thiophen-carbonester der Formel I mit zahlreichen

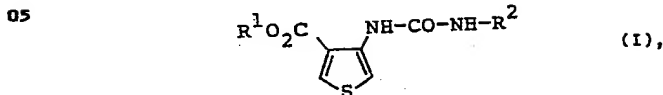
- 40 Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiocarbamate, Halogen-

carbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate und andere in Betracht.

- 05 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Thiophen-carbonester der Formel I bzw. sie enthaltende herbizide Mittel allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist
- 10 ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- oder Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Patentansprüche

1. Thiophen-carbonester der Formel



in der

- 10 R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_2 - C_{10} -Alkinyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthioalkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl und
- 15 R^2 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_2 - C_{10} -Alkinyl, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_7 - C_{10} -Phenylalkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthioalkyl, durch Alkylamino oder Dialkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen in einer Alkylgruppe substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl
- 20 bedeuten.

2. Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

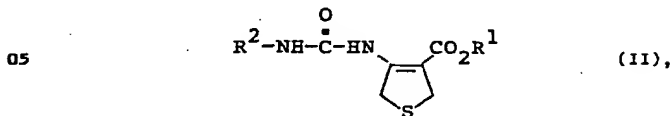
- 25 R^1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_4 -Alkoxyalkyl, C_2 - C_4 -Alkylthioalkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl und
- R^2 C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkinyl, C_8 - C_9 -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_4 -Alkoxyalkyl, C_2 - C_4 -Alkylthioalkyl,
- 30 durch Alkylamino oder Dialkylamino mit 1 bis 4 C-Atomen substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder C_5 - C_6 -Cycloalkyl bedeuten.

3. Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 C_1 - C_4 -Alkyl und R^2 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_5 - C_6 -Cycloalkyl bedeuten.

35

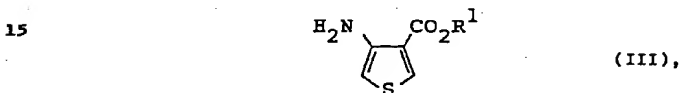
4. Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 Methyl bedeutet.40 5. Verfahren zur Herstellung von Thiophen-carbonestern der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) einen Dihydrothiophen-carbonester der Formel



- in der
R¹ und R² die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,
10 mit einem Dehydrierungsmittel oder

- b) eine Aminoverbindung der Formel



- in der
R¹ die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat, oder Salze
20 dieser Aminoverbindung mit einem Isocyanat der Formel



- 25 in der R² die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat, gegebenfalls in Gegenwart einer Base in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt.

6. Herbizid, enthaltend einen Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1.
30 7. Herbizid, enthaltend inerte Zusatzstoffe und einen Thiophen-carbonester der Formel I gemäß Anspruch 1.
- 35 8. Herbizid nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Thiophen-carbonester der Formel I enthält, wobei R¹ C₁-C₄-Alkyl und R² C₁-C₄-Alkyl oder C₅-C₆-Cycloalkyl bedeuten.
9. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man die unerwünschten Pflanzen und/oder die von unerwünschtem Pflanzenwuchs freizuhaltenden Flächen mit einer herbizid wirksamen Menge eines Thiophen-carbonesters der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.
40



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0116932

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 1466

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Y	DE-A-2 040 579 (MAY & BAKER) * Ansprüche *	1-9	C 07 D 333/38 A 01 N 47/36
Y	DE-A-2 122 636 (ESSO) * Seiten 3,4; Ansprüche *	1-9	
Y	US-A-3 931 204 (P. CROISIER) * Spalte 8, Zeilen 50-60; Spalte 12, Zeilen 15-23 *	1,5	
A	US-A-2 453 564 (B.R. BAKER) * Ansprüche *	1	
P, Y	EP-A-0 090 309 (BASF) * Ansprüche *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 07 D 333/00 A 01 N 47/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-05-1984	Prüfer CHOULY J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			